

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 672 058

21 N° d'enregistrement national :

91 00817

51 Int Cl⁵ : C 23 F 1/28

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 24.01.91.

30 Priorité :

71 Demandeur(s) : UNIVERSITE DE NANCY I — FR.

72 Inventeur(s) : Steinmetz Jean et Steinmetz Pierre.

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 31.07.92 Bulletin 92/31.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : Cabinet Netter.

54 Composition d'inhibiteur de la corrosion des métaux ferreux, procédé pour sa préparation, et son utilisation.

57 La composition aqueuse selon l'invention contient un agent passivant constitué par le nitrite de sodium à une concentration maximale de 5 g/l, le molybdate de sodium ou le perborate de sodium, ou deux de ces composés associés, ainsi qu'un agent de pH constitué par le borate de sodium.

Cette composition est très efficace pour la protection du fer et des aciers, malgré une faible concentration de nitrite de sodium ou même l'absence de ce composé.

FR 2 672 058 - A1



1

Composition d'inhibiteur de la corrosion des métaux ferreux,
procédé pour sa préparation, et son utilisation

L'invention concerne la protection contre la corrosion des
5 métaux ferreux, en particulier du fer et des aciers.

On connaît des compositions aqueuses d'inhibiteur de la
corrosion des métaux ferreux, utilisées notamment pour le
refroidissement de pièces en acier telles que les tôles
10 ou les tubes au cours de leur fabrication, en vue de protéger
ces pièces contre la corrosion, tant en cours de fabrication
que pendant leur stockage. Ces produits peuvent également
servir à la protection de canalisations en acier, dans les
circuits de refroidissement fermés, ou comme additifs à
15 l'eau de refroidissement d'installation de coupe des métaux.

Ces compositions connues, pour être efficaces, contiennent
une quantité élevée de nitrite de sodium et présentent donc
une forte toxicité.

20

Le but de l'invention est de réduire la quantité de nitrite
de sodium, voire de remplacer complètement ce composé par
des produits non toxiques.

25 L'invention vise une composition aqueuse d'inhibiteur de
la corrosion des métaux ferreux caractérisée en ce qu'elle
contient au moins un agent passivant choisi parmi le nitrite
de sodium, le molybdate de sodium et le perborate de sodium,
et du borate de sodium comme agent de pH, la concentration
30 de nitrite de sodium étant comprise entre 2 et 5 g/l lors-
qu'il est utilisé comme seul agent passivant, entre 0,5
et 1 g/l lorsqu'il est associé au molybdate de sodium et
entre 1 et 2 g/l lorsqu'il est associé au perborate de so-
dium, la concentration de molybdate de sodium étant de 3 g/l
35 environ lorsqu'il est utilisé comme seul agent passivant,
et comprise entre 0,5 et 1 g/l lorsqu'il est associé au

nitrite de sodium ou au perborate de sodium, la concentration de perborate de sodium étant comprise entre 2 et 4 g/l lorsqu'il est utilisé comme seul agent passivant, entre 1 et 2 g/l lorsqu'il est associé au nitrite de sodium et entre 3 et 4 g/l lorsqu'il est associé au molybdate de sodium, et la concentration de l'agent de pH étant comprise entre 1 et 2 g/l de borate de sodium décahydraté, de telle sorte que le pH soit supérieur à 8,5.

- 10 Dans cette composition, le rôle de l'agent passivant est de former à la surface du métal une couche d'oxyde adhérente et protectrice, et l'agent de pH permet à l'agent passivant d'opérer dans des conditions d'efficacité maximale. Les compositions contenant à la fois du perborate de sodium et du molybdate de sodium sont supérieures en efficacité à celles contenant seulement du perborate.

Dans certains cas, la composition peut contenir en outre l'un au moins des additifs suivants, aux concentrations suivantes en g/l :

citrate trisodique	0,25	à	0,75
benzoate de sodium	1	à	2
laurylsulfate de sodium	0,05	à	0,133

25

Le citrate trisodique est un agent séquestrant non toxique, dont la présence est avantageuse lorsque l'eau présente une teneur élevée en ions calcium. Il évite les dépôts calcaires qui sont préjudiciables à l'aspect des pièces telles que tubes et tôles qu'on veut protéger temporairement contre la corrosion atmosphérique, ou qui peuvent initier une corrosion par crevasses dans un circuit de refroidissement.

Le benzoate de sodium renforce l'action de l'inhibiteur dans le cas de pièces soumises à des conditions de corrosion atmosphérique sévères, dues par exemple à d'importantes

et fréquentes variations de température et de degré hygrométrique.

Le laurylsulfate de sodium est un agent tensio-actif qui favorise le mouillage des pièces à protéger par la solution. Il est préférable de l'utiliser lorsque la durée de séjour des pièces dans celle-ci est très limitée, et notamment lorsque leur forme n'est pas plane.

10 Par ailleurs, l'addition de 1 à 2 g/l de monohydrogénophosphate de sodium augmente l'efficacité des solutions inhibitrices en formant un phosphate de fer insoluble à la surface des pièces. Son usage dans les solutions contenant du perborate de sodium permet de compenser l'efficacité moindre de cet agent passivant, lorsqu'il n'est pas associé au nitrite de sodium. On peut ainsi s'affranchir des problèmes toxicologiques posés par le nitrite, en cas de contact du personnel avec la solution.

20 Des concentrations préférentielles pour les différents constituants autres que l'hydrogénophosphate de sodium sont données ci-après (en g/l) :

	nitrite de sodium seul	3	à 4
25	perborate de sodium seul	3	à 4
	nitrite de sodium	0,5 à 1	+ molybdate de sodium 0,5 à 1
	nitrite de sodium	1	à 2 + perborate de sodium 1 à 2
	borate de sodium décahydraté	1	environ
	citrate de sodium	0,5	environ
30	benzoate de sodium	1,5	environ
	laurylsulfate de sodium	0,1	environ.

L'invention vise également un procédé pour préparer une composition telle que définie ci-dessus, dans lequel on dilue une première solution-mère concentrée contenant le

ou les agents passivants et le cas échéant le monohydrogéné-
phosphate de sodium, et qu'on y ajoute une seconde solution-
mère concentrée contenant les autres constituants de la
composition, les concentrations maximales des différents
5 constituants dans les solutions-mères étant les suivantes
en g/l :

	nitrite de sodium seul	750
	molybdate de sodium seul	450
10	perborate de sodium seul	600
	nitrite de sodium 150 + molybdate de sodium 150	
	nitrite de sodium 300 + perborate de sodium 300	
	perborate de sodium 600 + molybdate de sodium 150	
	monohydrogénophosphate de sodium	300
15	borate de sodium décahydraté	75
	citrate de sodium	28
	benzoate de sodium	75
	laurysulfate de sodium	5

20 Ces concentrations maximales sont 150 fois plus élevées
pour la première solution-mère et 37,5 fois plus élevées
pour la seconde solution-mère que les concentrations maxi-
males des mêmes constituants dans les compositions d'appli-
cation, ce qui indique que le rapport de dilution peut at-
25 teindre 150 et 37,5 respectivement pour les deux solutions-
mères.

L'invention a également pour objet une solution-mère pour
la mise en oeuvre du procédé qui vient d'être défini, conte-
30 nant au moins un agent passivant choisi parmi le nitrite
de sodium, le molybdate de sodium et le perborate de sodium,
et le cas échéant du monohydrogénophosphate de sodium, ainsi
qu'une solution-mère pour la mise en oeuvre du même procédé,
contenant du borate de sodium décahydraté et au moins un
35 additif choisi parmi le citrate de sodium, le benzoate de

sodium et le laurylsulfate de sodium, les concentrations dans ces deux solutions-mères ne dépassant pas celles qui viennent d'être indiquées.

- 5 Compte tenu de la faible solubilité du perborate de sodium, la solution-mère contenant ce composé est en réalité une suspension. Celui-ci passe totalement en solution lors de la dilution.
- 10 La composition selon l'invention peut être utilisée pour la protection contre la corrosion de pièces en métaux ferreux exposées à l'atmosphère, lesdites pièces étant immergées dans ladite composition avant exposition à l'atmosphère, ou bien pour le refroidissement de pièces en métaux ferreux
- 15 lors de leur fabrication, notamment par formage ou par usinage.

Dans ce dernier cas, le refroidissement peut être réalisé soit d'abord au moyen d'eau non traitée, puis au moyen de

20 la composition selon l'invention, soit entièrement au moyen de cette composition, laquelle peut alors être portée jusqu'à une température de 80°C sans diminution notable dans son efficacité.

- 25 Pour ces applications, on utilise avantageusement une solution contenant comme agent passivant du nitrite de sodium, soit seul, soit associé au molybdate de sodium ou au perborate de sodium, ou une solution contenant du perborate de sodium comme seul agent passivant, additionné d'hydrogéno-
- 30 phosphate de sodium, ces solutions contenant également du borate de sodium, du citrate de sodium et du benzoate de sodium et présentant les concentrations préférées indiquées ci-dessus.
- 35 Les pièces traitées sont protégées contre la corrosion pendant deux mois au moins, en l'absence de contact avec des eaux de ruissellement.

La composition selon l'invention est également utilisable en tant que fluide circulant dans un circuit fermé, notamment un circuit de refroidissement, comportant des éléments en métaux ferreux, notamment des canalisations en acier.

5

Dans ce cas, la composition contient avantageusement du nitrite de sodium ou du perborate de sodium comme seul agent passivant, ainsi que du borate de sodium décahydraté, du citrate de sodium, du benzoate de sodium et du laurylsulfate
10 de sodium, aux concentrations préférées indiquées ci-dessus. Les éléments à protéger étant en contact permanent avec la solution, il n'est pas nécessaire d'ajouter du monohydrogénéphosphate de sodium au perborate de sodium.

15 La plupart des constituants de la composition selon l'invention, notamment lorsqu'elle ne contient pas de nitrite de sodium, présentent un risque très limité en matière de toxicité. En particulier, certains d'entre eux sont utilisés dans l'industrie pharmaceutique pour la fabrication de médi-
20 caments (benzoate de sodium pour les sirops, borate de sodium et laurylsulfate de sodium pour les collyres), dans l'industrie alimentaire (citrate de sodium) et dans les lessives (perborate de sodium).

25 Dans les compositions contenant du nitrite, l'association de celui-ci notamment avec le molybdate de sodium, le benzoate et le borate de sodium, provoque un effet synergique qui permet de limiter la teneur en nitrite de sodium à 4 à 5 g/l de solution, au lieu de teneurs de l'ordre de 10 g/l
30 pour certaines formulations à base de nitrites actuellement commercialisées.

Des études en laboratoire ont été effectuées par des techniques électrochimiques pour déterminer d'une part l'efficacité
35 des compositions selon l'invention (mesure des courants

de corrosion de l'acier immergé dans les solutions, en comparaison avec les résultats obtenus dans de l'eau de ville), d'autre part le mécanisme de l'inhibition (tracé de courbes de polarisation).

5

On a ainsi constaté que l'utilisation de ces solutions permet de réduire de plusieurs ordres de grandeur la vitesse de corrosion de l'acier dans les conditions suivantes :

- 10 - immersion de longue durée dans l'eau de ville,
- immersion temporaire puis stockage à l'air dans des conditions de température et d'hygrométrie variables.

Exemple

15

On réalise trois solutions-mères A1, A2 et B présentant les compositions suivantes en g/l :

Solution-mère A1 :

20

nitrite de sodium	450
-------------------	-----

Solution-mère A2 :

25

nitrite de sodium	75
molybdate de sodium	150

Solution-mère B

30

borate de sodium décahydraté	38
citrate de sodium	18
benzoate de sodium	60
laurylsulfate de sodium	3,5.

35

On prépare deux solutions d'application en diluant un volume de solution-mère A1 et un volume de solution-mère A2, respec-

tivement, par 145 volumes d'eau de ville, et en y ajoutant 4 volumes de solution-mère B.

On immerge des tubes en acier, en fin de fabrication, dans
5 l'une ou l'autre de ces solutions pendant une durée de 8 secondes, puis on les égoutte et on les entrepose dans un hall couvert, avec contrôle périodique de l'état de surface.

On constate que les tubes ainsi traités sont préservés de
10 toute corrosion, localisée ou généralisée, pendant une durée d'au moins trois mois. Par ailleurs, ce traitement ne nuit pas à l'accrochage des revêtements protecteurs qui peuvent être appliqués ultérieurement sur la surface des tubes.

15 Les mêmes solutions sont également mises en oeuvre par arrosage de tubes en acier du début à la fin de la chaîne de fabrication. La soudure des tubes provoquant une élévation de la température des solutions, on a pu vérifier que l'efficacité de celle-ci n'était pas affectée jusqu'à 70° environ.
20 Cependant, pour des raisons pratiques, en particulier pour éviter la dilatation pouvant entraîner des arrêts de production, on préfère adjoindre au circuit d'arrosage un système de refroidissement.

25 Les résultats ainsi enregistrés sont équivalents ou supérieurs à ceux des compositions du commerce contenant des concentrations en nitrite de sodium de l'ordre de 10 g/l.

Revendications

1. - Composition aqueuse d'inhibiteur de la corrosion des métaux ferreux, caractérisée en ce qu'elle contient au moins
5 un agent passivant choisi parmi le nitrite de sodium, le molybdate de sodium et le perborate de sodium, et du borate de sodium comme agent de pH, la concentration de nitrite de sodium étant comprise entre 2 et 5 g/l lorsqu'il est utilisé comme seul agent passivant, entre 0,5 et 1 g/l lorsqu'il est associé au molybdate de sodium et entre 1 et 2 g/l lorsqu'il est associé au perborate de sodium, la concentration de molybdate de sodium étant de 3 g/l environ lorsqu'il est utilisé comme seul agent passivant, et comprise entre 0,5 et 1 g/l lorsqu'il est associé au nitrite de sodium
15 ou au perborate de sodium, la concentration de perborate de sodium étant comprise entre 2 et 4 g/l lorsqu'il est utilisé comme seul agent passivant, entre 1 et 2 g/l lorsqu'il est associé au nitrite de sodium et entre 3 et 4 g/l lorsqu'il est associé au molybdate de sodium, et la concentration de l'agent de pH étant comprise entre 1 et 2 g/l de borate de sodium décahydraté, de telle sorte que le pH soit supérieur à 8,5.

2. - Composition selon la revendication 1, caractérisée
25 en ce qu'elle contient en outre l'un au moins des additifs suivants, aux concentrations suivantes en g/l :

citrate trisodique	0,25	à	0,75
benzoate de sodium	1	à	2
30 laurylsulfate de sodium	0,05	à	0,133.

3. - Composition selon l'une des revendications 1 et 2, contenant du perborate de sodium comme agent passivant, caractérisée en ce qu'il contient en outre 1 à 2 g/l de
35 monohydrogénophosphate de sodium.

4. - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient 1 g/l environ de borate de sodium décahydraté, et le cas échéant 0,5 g/l environ de citrate de sodium et/ou 1,5 g/l environ de benzoate de sodium et/ou 0,1 g/l environ de laurylsulfate de sodium.

5. - Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle contient 3 à 4 g/l de nitrite de sodium ou de perborate de sodium comme seul agent passivant.

10

6. - Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle contient 0,5 à 1 g/l de nitrite de sodium et 0,5 à 1 g/l de molybdate de sodium.

15 7. - Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle contient 1 à 2 g/l de nitrite de sodium et 1 à 2 g/l de perborate de sodium.

8. - Procédé pour préparer une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on dilue une première solution-mère concentrée contenant le ou les agents passivants et le cas échéant le monohydrogénophosphate de sodium et qu'on y ajoute une seconde solution-mère concentrée contenant les autres constituants de la composition, les concentrations maximales des différents constituants dans les solutions-mères étant les suivantes en g/l :

	nitrite de sodium seul	750
30	molybdate de sodium seul	450
	perborate de sodium seul	600
	nitrite de sodium 150 + molybdate de sodium 150	
	nitrite de sodium 300 + perborate de sodium 300	
	perborate de sodium 600 + molybdate de sodium 150	
35	monohydrogénophosphate de sodium 300	

borate de sodium décahydraté	75
citrate de sodium	28
benzoate de sodium	75
laurylsulfate de sodium	5

5

9. - Solution-mère pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 8, contenant au moins un agent passivant choisi parmi le nitrite de sodium, le molybdate de sodium et le perborate de sodium, et le cas échéant du monohydrogénophosphate de sodium, à des concentrations ne dépassant pas celles indiquées dans ladite revendication.

10. - Solution-mère pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 8, contenant du borate de sodium décahydraté et au moins un additif choisi parmi le citrate de sodium, le benzoate de sodium et le laurylsulfate de sodium, à des concentrations ne dépassant pas celles indiquées dans ladite revendication.

11. - Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 7 pour la protection contre la corrosion de pièces en métaux ferreux exposées à l'atmosphère, lesdites pièces étant immergées dans ladite composition avant exposition à l'atmosphère.

25

12. - Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 7 pour le refroidissement de pièces en métaux ferreux lors de leur fabrication, notamment par formage ou par usinage.

30

13. - Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que le refroidissement est réalisé d'abord au moyen d'eau non traitée, puis au moyen de ladite composition.

14. - Utilisation selon la revendication 12, caractérisée

en ce que le refroidissement est réalisé entièrement au moyen de ladite composition.

15. - Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 7 en tant que fluide circulant dans un circuit fermé, notamment un circuit de refroidissement, comportant des éléments en métaux ferreux.

2672058

N° d'enregistrement
national

**INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

RAPPORT DE RECHERCHE

**établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche**

FR 9100817
FA 451600

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 328 872 (P.A. BURDA) * Revendications 1,5-7; page 2, ligne 45 - page 3, ligne 8 *	1,4,6,8 ,15
X	FR-A-1 225 148 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) * Tableau pages 2-3; résumé, points A 1-4 *	1,4,6,8 ,15
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 8, 23 février 1976, page 329, résumé no. 48836p, Columbus, Ohio, US; & JP-A-75 131 634 (HITACHI LTD) 17-10-1975	1,2,8, 11
X	WERKSTOFFE UND KORROSION, vol. 32, no. 1, janvier 1981, page R10, résumé no. 81-0111, Weinheim, DE; I.L. ROZENFEL'D et al.: "Synergy effect during protection of steel from corrosion by inorganic inhibitors in neutral electrolytes", & ZASHCH. MET., 1980, 16,(2), 133-136 * Résumé en entier *	1,3,5,6 ,7,8,15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 7, no. 118 (C-167)[1263], 21 mai 1983; & 58 037 179 (Y. SUZUKI) 04-03-1983	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 9, no. 74 (C-273)[1797], 3 avril 1985; & JP-A-59 208 082 (TATSUTA DENSEN K.K.) 26-11-1984	
--- -/-		
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C 23 F 11
Date d'achèvement de la recherche 30-10-1991		Examineur TORFS F.M.G.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9100817
FA 451600

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	MATERIALS PERFORMANCE, vol. 15, no. 11, novembre 1976, pages 40-44; D.R. ROBITAILLE: "Sodium molybdate as a corrosion inhibitor in cooling tower water" ---	
A	INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, vol. 37, no. 8, août 1945, pages 749-751; A. WACHTER: "Sodium nitrite as corrosion inhibitor for water" -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Date d'achèvement de la recherche 30-10-1991		Examineur TORFS F.M.G.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 03.82 (P0415)

